

N^o D'ORDRE

19

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(CHIMIE INDUSTRIELLE)

PAR

HENRIC J. MARBÉ-COHEN

1^{re} THÈSE. — Théorie de la teinture dans la cuve d'Indigo.

2^{me} THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 5 juillet 1913, devant la Commission d'examen.

MM. LÉO VIGNON, *Président.*

COUTURIER, } *Examineurs.*
MEUNIER, }



LYON

IMPRIMERIE P. GRANGE & C^{ie}

2, rue Jean-Carriès, 2

1913

N^o D'ORDRE

19

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(CHIMIE INDUSTRIELLE)

PAR

HENRIC J. MARBÉ-COHEN

1^{re} THÈSE. — Théorie de la teinture dans la cuve d'Indigo.

2^{me} THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le *Juillet 1913, devant la Commission d'examen.*



MM. LÉO VIGNON, *Président.*
COUTURIER, } *Examineurs.*
MEUNIER, }



LYON

IMPRIMERIE P. GRANGE & C^{ie}

2, rue Jean-Carriès, 2

1913

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen.

M. DEPÉRET, *, I. ☞.
Correspondant de l'Institut.

Assesseur.

M. VIGNON, *, I. ☞.

Professeur honoraire.

M. VESSIOT, I. ☞.

Professeurs.

MM. X. *Astronomie approfondie.*
Correspondant de l'Institut et du Bureau des Longitudes.
BARBIER, O. *, I. ☞. *Chimie générale.*
Correspondant de l'Institut.
GOUY, *, I. ☞. *Physique.*
Membre de l'Institut.
GERARD, *, I. ☞. *Botanique.*
DUBOIS, *, I. ☞. *Physiologie générale et comparée.*
DEPERET, *, I. ☞. *Géologie.*
Correspondant de l'Institut.
KOEHLER, *, I. ☞. *Zoologie.*
OFFRET, I. ☞. *Minéralogie théorique et appliquée*
VIGNON, *, I. ☞. *Chimie appliquée à l'industrie et à
l'agriculture.*
FLAMME, I. ☞. *Mathématiques appliquées.*
DULAC, I. ☞. *Mathématiques pures.*
LE VAVASSEUR, I. ☞. *Calcul différentiel et intégral.*

Professeurs adjoints.

MM. VAUTIER, I. ☞. *Physique*
RIGOLLOT, I. ☞. *Physique industrielle.*
COUTURIER, I. ☞. *Chimie appliquée.*
VANEY, I. ☞. *Zoologie.*

Professeur adjoint honoraire.

M. AUTONNE, *, I. ☞, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées à
Châteauroux.

Chargé de cours.

M. MASCART, A. ☞. *Astronomie approfondie.*

Chargés de cours et Maîtres de conférences.

MM. RICHE, I. ☞. *Géologie.*
COUVREUR, I. ☞. *Physiologie.*
RAY, I. ☞. *Botanique.*
THOVERT, I. ☞. *Physique.*
LOCQUIN, A. ☞. *Chimie générale.*
MERLIN, A. ☞. *Astronomie.*
MEUNIER, I. ☞. *Technologie des industries chi-
miques.*
CONTE, I. ☞. *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
ROMAN, I. ☞. *Géologie et minéralogie agricole.*
CHIFFLOT, I. ☞. *Géographie, Botanique.*
WIERNBERGER, A. ☞. *Mathématiques générales.*
MAYET, I. ☞. *Anthropologie.*
GUILLIERMOND. *Botanique agricole.*

Secrétaire.

M. BAYLE, I. ☞

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires des Universités de Bucarest et de Lauzanne.

Avant de l'exposer, c'est pour moi un agréable devoir d'exprimer à M. le Professeur LÉO VIGNON toute la reconnaissance que je lui dois pour l'extrême bienveillance qu'il m'a toujours témoignée et pour ses précieux conseils.

Je dois aussi beaucoup de remerciements à M. le D^r DANAILA, professeur à l'Université de Bucarest et à M. le D^r HIOVICI, pour leur très grande obligeance et les encouragements qu'ils ont bien voulu me donner.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON CHER PÈRE

EN TÉMOIGNAGE DE MA TRÈS VIVE RECONNAISSANCE

A MONSIEUR LE D^r L. PELET-JOLIVET

RESPECTUEUX HOMMAGE

PREMIÈRE THÈSE

Théorie de la Teinture dans la Cuve d'indigo

PAR

Henric J. MARBÉ-COHEN

(DE BUCAREST)

DIVISION

Après un *historique* des divers procédés employés depuis l'antiquité jusqu'à nos jours pour la fixation de l'indigo et des diverses théories de cette fixation successivement admises, nous exposerons notre travail qui se compose de deux parties distinctes :

I. — *Recherches sur l'état physique dans lequel se trouvent les sels d'indigo blanc en cuve.*

II. — *Essais comparatifs de teinture sur différentes fibres, avec des cuves de compositions différentes.*

HISTORIQUE

Pour donner un aperçu des travaux et des idées émises jusqu'à nos jours sur le phénomène complexe de la fixation de l'indigo il nous faut dire tout d'abord que dans l'antiquité on a essayé d'extraire l'indigo par une fermentation prolongée de la plante indigofère. On obtenait ainsi un produit blanchâtre (indigo réduit) qui, par agitation à l'air, bleuissait en s'oxydant. Le procédé à employer pour teindre les textiles était donc ainsi trouvé : on fixait sur la fibre l'indigo réduit par fermentation et on faisait bleuir par agitation à l'air.

Ce curieux mode opératoire est déjà cité par César (De bello Gallico), Ovide, Arsamandi, Pline et Hérodote.

Quelques auteurs (1) regardent le réalgar et l'orpiment comme les premiers réducteurs employés, mais ils doivent être sûrement postérieurs à la cuve de fermentation. De plus, à cause de la toxicité de l'arsenic et de ses dérivés, ce mode de réduction n'a pas survécu.

Les principaux procédés qui ont reçu quelques applications pratiques sont dans l'ordre de leur apparition : la cuve au sulfate ferreux, vers la fin du xvii^e siècle ; la

1 Von Georgievirs, *L'indigo au point de vue théorique et pratique*, 1892.

cuve au zinc de Senchs (1) en 1845 ; la cuve à l'hydro-sulfite de Lalande et Schutzenberger (2). Plus tard, des essais intéressants de préparation des cuves par l'électrolyse ont été publiés par Goppelsvøeder (3). En 1873, Fitz (4) étudie la cuve de fermentation et découvre le *bacillus subtilis*, réducteur de l'indigo. Benviat (5) prétend que ce sont des bactéries hydrogénantes qui agissent comme réducteurs. Dans une de nos récentes publications, une série complète d'expériences faites sur les microbes anaérobies a démontré que le *ferment butyrique* peut produire *tout seul*, dans une cuve stérile, la réduction de l'indigo (6). En réalité, dans les cuves ordinaires de fermentation, ce bacille est assez abondant, mais la prépondérance des autres microorganismes en diminue le pouvoir vital.

La réduction de l'indigo a intéressé Berzélius (7) au xix^e siècle. Il soutenait que l'indigo blanc forme avec la chaux une combinaison basique insoluble ; mais aujourd'hui il est établi qu'un excès de chaux n'est pas nuisible et que le colorant ne se précipite pas à l'état insoluble (8). Chevreul (9) a démontré que l'indigo se fixe plus solidement sur la laine, si l'on fait suivre la teinture d'un vaporisage (10).

1 Dangler, *Polyt. Journ.*, 182, p. 29 ; 183, p. 333.

2 *Polyt. Journ.*, 1873, p. 496 ; 1877, p. 382.

3 *Polyt. Journ.*, 1884, p. 405.

4 *Berliner Berichte*, p. 1890.

5 *Etude sur la fermentation des cuves d'indigo*.

6 H. Marbé, *Dent. Farber Ztg*, 1912, Décembre p. 935.

7 *Traité de chimie*, vol. VII, p. 209.

8 *Encyclopédie scientifique Prud'homme*, Teinture, p. 91.

9 *Comptes rendus de l'Académie Sc.*, novembre 1846, n° 21.

10 Georgevics, *L'indigo au point de vue théorique*, 1892.

En 1861 Sak de Wesserling(1) admet la fixation purement mécanique de l'indigo sur les fibres textiles et croit que l'acétate d'alumine détermine une adhésion plus complète. En 1864, W. Crum(2) regarde la teinture dans la cuve d'indigo comme produite par une attraction moléculaire et croit que la porosité des fibres et la durée du bain ont une grande influence sur l'intensité de la coloration. En juin 1870 apparaît un important perfectionnement : il consiste à employer le chlorure de zinc, ce qui donne plus d'intensité à la couleur, (patent anglais n° 1758, E. de Vervirne). Citons enfin la cuve à l'indigo-indophénol de Koechlin, qui a eu beaucoup de succès, et nous aurons passé en revue les principales préparations employées pour la teinture à l'indigo.

Dans ces dernières années on a commencé à étudier l'énorme résidu qui se forme au fond de certaines cuves(3) et, aidé par la théorie de Georgewicz, on suppose maintenant qu'entre l'indigo blanc et la laine il doit y avoir un lien plus fort qu'une simple fixation mécanique.

Binz et Rung(4) sont d'avis qu'il faudrait savoir, pour utiliser complètement l'indigo d'une cuve : 1° combien de colorant sera réduit ; 2° combien de colorant sera détruit par réduction trop avancée ; 3° combien de colorant est retenu par le résidu insoluble ; 4° combien on récupérera de colorant par traitement du résidu ;

1 *Bulletin de la Société Chim.*, 1861, rapport fait à la Soc. ind. de Mulhouse.

2 *Bulletin Mulhouse*, 34, p. 385 ; *jour. für prakt. chemie*, 1850-50 (125).

3 D. R. P., 62995, 26 juin 1891, K¹ 8, Ræthel Erlangen.

4 *L'indigo*, p. 50, 1892.

5° quelle quantité de colorant se fixera sur la fibre ;
6° quelle quantité sera perdue par le lavage. Les chiffres trouvés par eux nous donnent une idée de la manière dont le colorant se fixe sur la fibre de coton en cuve à l'hydrosulfite de soude :

Quantité fixée sur fibre de coton . . .	87,89
— trouvée dans l'eau de lavage . . .	11,24
Pertes, par différence	0,87
	100,00

A. Binz (1) ne pense pas que la réduction de l'indigo soit due à l'hydrogène provenant de l'action du zinc sur l'alcali ; car, d'après ses expériences et au bout d'un certain temps de fonctionnement, c'est dans la cuve où il avait été produit le moins d'hydrogène que la réduction était la plus complète. Plus tard, il publie que l'hydrogène naissant peut parfois réduire l'indigo à chaud (2), mais jamais à froid.

Au contraire, le zinc réduit bien, même à froid, ce qui fait supposer qu'il se forme une combinaison intermédiaire : l'*indigo blanc-zinc*.

Binz, en collaboration avec Rung (3), a étudié l'influence des différents alcalis sur l'intensité de la coloration. Ils ont trouvé par des expériences comparatives que si l'on remplace la soude par la chaux, la coloration de la fibre baisse. L'intensité est moitié plus faible avec 0,4 à 0,7 o/o de soude.

1 Z. f. Electrochemie, 5, 103-8.

2 Naturf. Vers. Dusseldorf, 1898, II, p. 86.

3 Z. f. Angew. Chemie, p. 412-18.

Ils supposent que la durée de la teinture ainsi que celle de l'oxydation à l'air n'a pas d'influence sur l'intensité de la coloration, et que la fibre sort de la cuve chargée de la combinaison *indigo blanc-calcium*. Quand on emploie le mélange des deux alcalis : chaux et soude, il peut, par exception, rester aussi dans la fibre la combinaison : *indigo blanc-sodium*. Ces auteurs ont constaté (1) que, contrairement à l'opinion de Berzélius (2) il ne reste pas de combinaison insoluble d'indigo blanc et de chaux dans le dépôt de la cuve au zinc et à la chaux. La coloration jaune de ce dépôt n'est pas due à une précipitation du colorant, comme on le supposait auparavant ; elle est produite simplement par une illusion d'optique, car, si on introduit dans la cuve des morceaux de porcelaine blanche, ils paraissent également jaunes.

Une réduction plus avancée, provenant d'une action trop prolongée de la chaleur sur la cuve au zinc et à la chaux, peut être la cause d'une perte d'indigo blanc par insolubilisation.

La soude caustique exerce sur l'indigo bleu une action curieuse décrite par Bodlander (3). L'indigo bleu, en suspension dans l'eau distillée, est précipité quantitativement par quelques gouttes de soude caustique.

Binz et Rung font cadrer ce phénomène avec leur théorie et supposent que l'indigo, arrivant en contact très intime avec le zinc, s'y unit temporairement pour

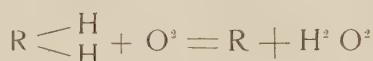
1 *Z. f. Angew. Chemie*, 1899, p. 489-91 et 515-20.

2 *Loc. cit.*

3 *N. K. Gesell. f. Wissenb. Göttingen*, 1893, 267.

former l'*indigo blanc-zinc* (1). L'indigo blanc-zinc a du reste été isolé par ces chimistes sous forme de cristaux très petits, en n'employant dans la cuve que la quantité d'alcali strictement nécessaire (2).

Manchot et Persoz (3), se rappelant le fait trouvé par Schœnbein en 1860 de la production d'eau oxygénée dans l'oxydation de l'indigo blanc à l'air, supposent que c'est la réaction suivante qui a lieu :



Binz (4) réduit l'indigo bleu par la naphthaline bouillante et la poudre de zinc, en opérant sans eau et à l'abri de l'air. Comme la naphthaline ne donne pas d'hydrogène avec le zinc, c'est une preuve de plus de la formation du composé indigo blanc-zinc.

Binz et Rung (5) étudient ensuite la cuve à l'hydro-sulfite de soude au point de vue de son alcalinité et de la formation des produits de décomposition de l'hydro-sulfite : pyrosulfites, sulfites, thiosulfates, etc. Ils constatent qu'un excès d'alcali diminue l'intensité de la teinture et que cette diminution est plus sensible avec la laine qu'avec le coton. Des additions de Na Cl, $So^4 Na^2$, $S^3 O^3 Na^2$ n'augmentent pas l'intensité de la coloration si la quantité d'alcali contenue dans la cuve n'est pas supérieure à celle qui est juste nécessaire à la formation de l'indigo blanc. Au contraire, s'il y a un

1 *Loc. cit.*

2 3^e publication, *Z. A. Chemie*, 1900.

3 *Liebigs Annalen*, 316, p. 318-30.

4 *Journ. Chemie*, 63, p. 497.

5 *Loc. cit.*

excès d'alcali, ces produits augmentent beaucoup l'intensité de la coloration qui est doublée par une proportion 1,8 % de chlorure de sodium. Comme le sel n'est pas absorbé par la fibre, on peut en augmenter la proportion jusqu'à 3 %, à la condition d'élever également la dose d'alcali : il devient alors possible de teindre une quantité de textile beaucoup plus considérable.

La marche de la teinture en cuve à l'hydrosulfite est influencée par la décomposition de ce sel, et les produits auxquels il donne naissance sont d'autant plus nuisibles qu'il existe une plus grande quantité d'alcali libre. Les changements de nuance qui se présentent si souvent avec cette cuve sont dûs à cette cause.

M. Zanker (1) a étudié le rapport qui existe entre l'alcalinité de la cuve et la manière dont l'indigo se précipite sur la fibre. Pour lui, l'indigo se précipite sous forme cristalline ; la fibre est d'autant plus rougeâtre que l'alcalinité de la cuve est plus prononcée, et elle est d'un bleu d'autant plus pur qu'il y a moins d'alcali.

Pour le carmin d'indigo, Walter et Binz (2) en expliquent la réduction en admettant qu'il y a, non pas fixation d'hydrogène naissant (3), mais soustraction d'oxygène qui forme une molécule d'eau et combinaison d'alcali à l'indigo blanc ainsi formé. C'est le cas de certaines quinones, comme la tétrabromoquinone, dans lesquelles l'oxygène quinonique est très mobile.

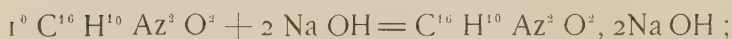
Par analogie dans la cuve au zinc et à la soude, on peut admettre que l'indigotine donne avec la soude un

1 *Farber Ztg.* nov. 1903, 214, p. 385.

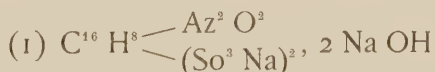
2 *Chem. Ind.*, 26, p. 248-53.

3 *Loc. cit.*

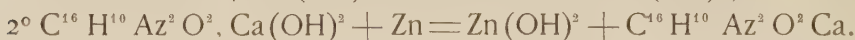
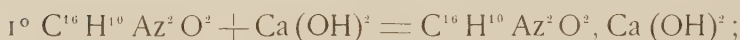
produit d'addition qui, traité par le zinc, donne de l'hydrate de zinc et de l'indigo blanc-sodium.



De même qu'ils admettaient, pour le carmin d'indigo, l'existence d'un produit d'addition avec la soude ayant pour formule :



de même ces auteurs, dans leur travail (1) sur la cuve au zinc et à la chaux, supposent les réactions suivantes :



Mais Bucherer (2) n'accepte pas la formule (1) ci-dessus donnée par le carmin d'indigo, car, pour lui, ce produit serait très instable et très vite hydrolysé, sans la présence d'un grand excès de soude caustique. La formule de la combinaison *indigo-calcium* serait également fautive pour la même raison. Bucherer compare ces corps à la combinaison que donne le sucre avec la chaux : $C^{12} H^{22} O^{11}, 3 Ca (OH)^2$, combinaison qui est détruite par l'eau distillée si l'on n'est pas en présence d'un grand excès de chaux.

Binz a également étudié la rapidité avec laquelle l'indigo pur cristallisé est réduit, comparativement avec l'indigo amorphe et l'indigo en pâte (3).

1 Z. f. Farben u. Textil Chemie, 2, p. 435, 1903.

2 Z. f. Farben u. Textil Chemie, p. 281.

3 Z. f. Ang. Chemie, p. 40, 17.

Les lamelles d'indigo ont une épaisseur de 0^{mm}0001 et un diamètre de 0^{mm}005, on conçoit donc que, présentant une surface d'action relativement considérable, la réduction doit être fort rapide.

M. Dreaper (1) soutient que l'addition de chlorure de sodium dans la cuve augmente l'intensité de la teinture, et le fait a été expérimenté par M. Justin Müller (2). Mohlau et Zimmerman (3), afin d'avoir moins de perte de colorant, recommandent d'employer des solutions d'hydrocarbonés ou d'albuminoïdes, comme la gomme, la dextrine, la lisalbine, la protalbine (4), pour maintenir l'indigo à l'état colloïdal et l'empêcher de précipiter. M. L. Lichtenstein (5) obtient encore de meilleurs résultats en employant le benzosulfonate de sodium comme colloïde protecteur. (6).

On a étudié aussi la *cuve de fermentation* et des expériences avec une *cuve de fermentation* de très petit volume (12 litres), faites par Wendelstadt et Binz (7) ont pleinement réussi. Des précautions spéciales avaient été prises, on travaillait à l'abri de l'air et on avait versé sur la cuve une couche protectrice d'un liquide moins dense empêchant le contact de l'oxygène atmosphérique.

Ces auteurs ont déterminé les microorganismes qui se trouvaient dans la cuve au pastel et ont constaté la présence de bacilles, de cocs et d'autres ferments. Des

1 *Journ. of Chem. Ind.*, 1905, p. 223.

2 *Bull. Soc. Mulhouse*, 1905.

3 *Zeitsch. f. Farben Chemie*, 1905, p. 25.

4 *Berl. Berichte*, 1903-05, D. R. P., 164-663.

5 *Farber Ztg*, 1912, p. 205 et 1913, p. 21.

6 *D. R. P.*, 152, 907. Badische anilin u. Sodafabrik.

7 *Berichte* 39, 1627-31.

expériences faites avec le *bacterium levans* en vue de faire la réduction à chaud, n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

La cuve au sulfate ferreux est la moins employée à cause des pertes considérables d'indigo qu'elle provoque (de 25 à 40 %), ainsi que l'ont observé Binz et Marx (1). La cause de cette perte n'est pas due à une réduction incomplète du colorant, car la cuve est toujours jaune et le dépôt clair. Il n'y a pas davantage absorption mécanique de l'indigo blanc par le dépôt de chaux, car le Kaolin et la pâte de porcelaine ne le retiennent pas non plus, mais ce qui est nuisible, c'est l'hydrate de fer $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$, qui se forme dans la réduction. On le prouve en additionnant de $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$, une cuve à l'hydrosulfite de soude : on constate alors la disparition du pouvoir tinctorial. Une réduction trop avancée ou, ce qui en est la conséquence, la formation d'une combinaison insoluble d'indigo blanc et de chaux, voilà la cause la plus commune de la perte du colorant. D'excellents résultats ont été obtenus en remplaçant dans la cuve au sulfate ferreux la chaux par la soude caustique qui ne laisse pas de dépôt : il n'y a plus alors de perte sensible d'indigo. On a également essayé (2) d'ajouter les cuves à la soude et au sulfate ferreux d'une solution d'acétate de calcium : les résultats obtenus comme rendement et comme homogénéité de la teinture ont été encore plus satisfaisants.

La teinture de la laine en cuve se fait sans difficulté

1 *Zeit f. Angew. Chemie*, 21, p. 520-52.

2 Binz et Marx, *Farber Ztg*, 10, p. 40.

et ce textile ne subit aucune action destructive. Bien plus, d'après les expériences de ténacité faites par F. C. Thein (1) et par Gavard (2) la laine teinte en cuve deviendrait même plus résistante. L'hypothèse d'un affaiblissement de la fibre émise par Kerterz (3) n'est donc pas fondée et doit être la conséquence d'observations faites sur de la laine feutrée, et par là moins résistante.

On a tenté de réduire l'indigo par voie électrolytique, mais la théorie de la fixation de l'hydrogène d'électrolyse a été combattue par Gopelsveder puis par Binz (4) qui fit de très intéressantes expériences pour élucider cette question. Il employa la cuve au zinc et, comme il savait par ses expériences antérieures que c'est le zinc et non l'hydrogène qui opère la réduction, procéda à l'essai suivant : il fit l'électrolyse d'une cuve à la soude avec une anode en zinc recouverte d'une couche d'indigo bleu et une catode en platine, également recouverte d'indigo. Aussitôt le courant fermé, il se formait à l'anode de l'indigo blanc, malgré l'impossibilité absolue de la formation d'hydrogène sur cette électrode. Seulement, cet expérience ne réussit qu'avec une solution de soude assez concentrée, car, si elle est trop faible, l'anode se recouvre d'une couche d'hydrate de zinc, empêchant le contact intime de l'indigo et du zinc, et il n'y a pas de réduction.

On peut donc bien conclure que dans la cuve au zinc,

1 *Farber Ztg.*, 19, p. 240.

2 *Id.*, 10, p. 270-72.

3 *Id.*, 10, p. 213-20.

4 *Zeit. f. Electrochemie*, 5, p. 57.

ce n'est pas l'hydrogène, mais le zinc qui est le véritable réducteur.

Binz et Mandowsky (1) ont essayé de fixer directement du sodium sur l'indigo (2). Pour cela, ils agitent l'indigo réduit avec une solution d'alcoolate de soude, et obtiennent ainsi *l'indigo blanc-sodium*. Mais si l'on essaie de faire réagir l'alcoolate de soude sur des fibres préalablement teintées à l'indigo, la réaction ne peut pas se faire, ce qui indique que l'indigo est fixé sur la fibre plus solidement que par une simple action mécanique. Il faut, pour réussir à combiner l'indigo avec l'alcoolate, détruire au préalable la combinaison de la fibre avec l'indigo en traitant cette fibre pendant au moins six heures par des vapeurs chaudes à haute pression.

W. Minajeff (3) a étudié la fixation de l'indigo sur le coton, qui se fait toujours d'une façon très constante, ainsi qu'on s'en rend compte par un examen microscopique. Si l'on examine au microscope des fibres de soie artificielle teintées à l'indigo, on remarque celui-ci sous forme d'un précipité très fin. Si l'on trouve parfois des granulations un peu forte, cela s'explique par un manque d'alcalinité du bain grâce auquel de l'indigo blanc a pu se précipiter. Plus tard ces grains d'indigo blanc ont passé au bleu par oxydation à l'air et sont restés à l'état de granulations. Ensuite, Bink et Schœdel (4), en tenant compte des nouveaux composés d'indigo produits à la Badische Anilin (5) par action des bases alca-

1 Binz et Mandowsky, *Berichte*, 44, 1225-29.

2 D. R. P., 158, 265, *Badisch Anilin u. Soda Fabrik*.

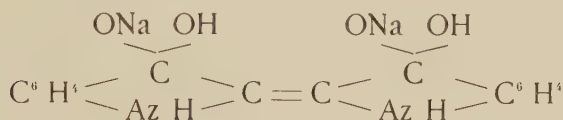
3 *Z. f. Farbenindustrie*, 9, 297.

4 *Berichte*, 45, p. 586, 1912.

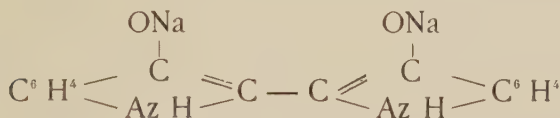
5 D. R. P., 158.625.

lines sur l'indigodisulfonate de sodium (1), essaient de donner une *nouvelle explication de la réduction en cuve*. Ils distinguent deux phases dans la réaction :

1°. *L'addition d'alcali qui donne naissance à un corps de formule :*



2°. *Ce corps, réduit par l'hydrogène, donne l'indigo blanc sodium (2) :*



non par le mécanisme ordinaire de fixation d'hydrogène, mais *par une soustraction d'oxygène*, comme il est aisé de le voir.

Cette explication déjà soupçonnée par Liebig (3), est en opposition formelle avec l'ancienne théorie (4) de la fixation d'hydrogène en milieu acide de Berzelius, Dumas en 1841 et enfin de Schlumberger. Un fait très important observé dans la pratique industrielle c'est que la réduction de l'indigo est presque instantanée ; elle est plus rapide encore quand opère sur les dérivés mono et dihalogénés en présence des alcalis. Mais elle est plus lente avec les dérivés tétrahalogénés, ceux-ci

1 *Chem. indust.*, p. 248, Binz, 1903.

2 Friedlander, *Berl. Ber.*, p. 1035, 1908.

3 *Liebigs Annalen Bd*, 48, p. 259.

4 *Traité de chimie*, 3^e éd., 7, p. 204.

étant plus stables (1) et n'étant pas immédiatement détruits par l'addition d'alcool. La réduction de l'indigo par la soude caustique est accélérée par l'alcool, ce qui donne un appui de plus à cette théorie.

Tous ces faits s'expliquent en supposant que l'alcool diminue l'hydrolyse et augmente la proportion de la combinaison indigo-sodique.

La fixation de l'indigo sur la fibre se fait en deux phases :

1° *l'adsorption de l'indigo blanc* (2), identique à celle des colorants substantifs.

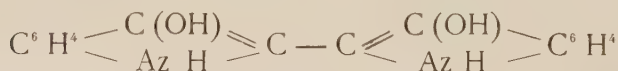
2° *L'oxydation de l'indigo blanc* ainsi fixé.

Première phase. — Si l'on admet la théorie chimique (3) de la teinture, on peut supposer que l'indigo blanc forme avec la fibre un composé d'addition.

L'indigo bleu, ayant d'après Bayer, la formule suivante :



on en déduit pour l'indigo blanc :



Mais ici le doute commence : Liebermann (4), en acétylant l'indigo blanc, a obtenu un dérivé acétylé qui ne correspond pas à la formule phénolique de l'indigo de Bayer. Le groupement chromophore de l'indigo :



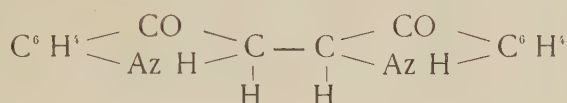
1 Grandmengin et Battegay, *Tables de coloration des cuves*, 1911, p. 5.

2 Pamnerer et Brass (*Berl. Ber.*, 44, p. 1661, 1911).

3 Binz et Mandowsky, *loc. cit.*

4 *Berichte*, 24, 4130.

perd sa double liaison et donne pour l'indigo blanc la formule cétonique :



L'indigo blanc, ainsi représenté, peut former avec les métaux des sels plus ou moins solubles. Les sels alcalins ont une solubilité qui va jusqu'à 40 o/o (1). Les sels de magnésium et ceux des métaux alcalino-terreux ont une solubilité de 1 à 1,5 o/o. Les sels des métaux tels que le fer et le cuivre sont insolubles dans l'eau.

Deuxième phase. — La deuxième phase, qui consiste dans la fixation de l'indigo sur la fibre, ne peut plus être regardée comme une précipitation mécanique de l'indigo blanc, car les expériences de Binz et de ses collaborateurs ont prouvé, comme nous l'avons déjà vu, que l'alcoolate de sodium n'a pas d'action sur la fibre déjà teinte, tandis qu'il réagit sur l'indigo appliqué sur les tissus par impression, sans l'aide des agents réducteurs.

La fixation de l'indigo sur le coton a été expliquée par Haller (2) en faisant abstraction des pores de cette fibre ; car si l'on n'envisage que la porosité, ces pores pourraient être remplis tout aussi bien par une matière indifférente que par un colorant et il ne serait plus alors possible d'en ajouter d'autres. Après avoir teint du coton avec de l'indigo, ce chimiste lui a fait absorber

1 Reinking, *Compte rendu congrès chimistes colv. Farb. Ztg.*, 21.

2 *Chemische Ztg.*, n° 36, p. 169.

une matière pigmentaire comme le bistre de manganèse : l'examen microscopique lui a montré fixés dans les cavités les grains du colorant surajouté. Ce fait pouvait du reste être prévu en songeant que *la porosité n'est pas la seule cause qui retient la matière colorante dans la fibre.*

Nous voyons que la fibre teinte avec de l'indigo peut très bien recevoir une couleur pigmentaire, mais l'expérience inverse ne réussit pas ; c'est ainsi que des fibres ayant préalablement reçu du chromate de plomb, de paranitraniline, ne laissent plus pénétrer l'indigo.

En s'appuyant sur ces résultats, l'auteur explique de la façon suivante la théorie de la teinture dans la cuve d'indigo. On teint non en une seule fois, mais en passant plusieurs couches, c'est-à-dire qu'une fois la fibre teinte par un premier passage dans la cuve, on la plonge une deuxième fois : alors la fibre ayant du pigment bleu d'indigo à sa surface, va attirer une certaine quantité d'indigo blanc qui bleuirà à son tour par oxydation. C'est le même phénomène qui se passe dans l'action du mordant au chrome sur une fibre préalablement imprégnée de tanin. Si l'on trouvait une substance qui fasse diminuer les dimensions des particules de l'indigo blanc, la résistance au frottement augmenterait et la teinture deviendrait plus solide(1).

D'après Haller les pigments se déposent dans la paroi cellulaire comme des micelles, car le dichroïsme de la fibre de coton disparaît à la lumière polarisée. Mais ce fait a été totalement contredit par Kolbe(2) quelque

1 Rotheli (dissertation, Zurich, 1898).

2 *Chem. Ztg.*, 36, p. 317.

temps après la publication de ces résultats ; Haller aura dû travailler avec un polarimètre dont les nicols étaient croisés et n'aura vu que les couleurs d'interférence.

Dernièrement Knecht et Nair⁽¹⁾ se sont occupés de l'action de l'alcalinité du bain sur la teinture en bleu indigo. On savait depuis longtemps qu'un excès d'alcali est nuisible, mais une étude systématique n'avait jamais encore été faite. Ils ont trouvé que l'adsorption de l'indigo blanc par le coton diminue quand l'alcalinité du bain augmente. Il y a maximum d'adsorption quand il y a juste assez d'alcali pour dissoudre l'indigo blanc. L'adsorption diminue quand on élève la température du bain. Il semble que la diminution d'adsorption est due aussi à la suroxydation de l'indigo blanc, avec formation d'eau oxygénée, comme le supposaient Herzog et Manchot⁽²⁾.

Knecht et Nair expliquent la perte de colorant par la formation de peroxyde de sodium qui oxyderait énergiquement l'indigo blanc en donnant naissance à de l'isatine. Ces auteurs comparent le phénomène de la teinture du coton par l'indigo à l'adsorption de l'acide tanique par cette fibre.

Enfin, tout dernièrement, M. Fort⁽³⁾ compare la teinture en bleu d'indigo avec celles qu'on effectue au moyen des colorants sulfurés et des leuco-dérivés, ainsi que des matières colorantes se fixant directement sur fibre.

¹ *Journ. of Soc. Colourists*, T. 28, p. 281, 1912.

² *Loc. cit.*

³ *Experiments in cotton dyeing*, Bradfort, 1912, janvier, p. 25.

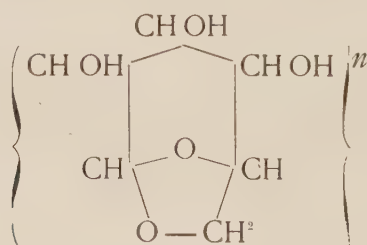
PREMIÈRE PARTIE

Recherches sur l'état physique dans lequel se trouvent les sels d'indigo blanc en cuve.

Avant d'exposer nos expériences sur la teinture au moyen de la cuve d'indigo, nous allons dire quelques mots des appareils et des produits dont nous nous sommes servis.

Nous avons fait choix de la cuve à l'hydrosulfite de sodium et de la cuve au zinc et au calcium. afin d'obtenir les deux sels : *indigo blanc-sodium* et *indigo blanc-calcium* qui prennent naissance dans presque toutes les cuves industrielles.

Nous avons employé en fait de textiles : le coton, la laine et le lin blanchi, en ayant soin de les prendre sous forme de fils très fins et non tordus. Le coton, spécialement étudié par M. Léo Vignon (1), peut être représenté par la formule



1 *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, T. 127, p. 872.

étaient lavées à l'eau de savon tiède, rincées à l'eau distillée et, avant d'opérer, nous les plongeons pendant quelques minutes dans l'alcool absolu.

Comme liquide diffusant nous nous sommes servis de l'alcool absolu qui dissout l'indigo blanc sans dissoudre l'indigotine. Si l'indigo blanc se trouve dans la cuve à l'état colloïdal, il ne passera pas par la membrane, et s'il existe en partie à l'état ionisé il colorera l'alcool.

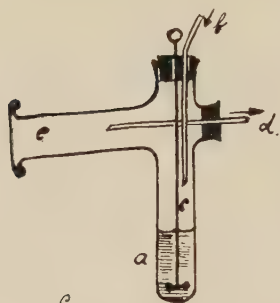


fig. 1

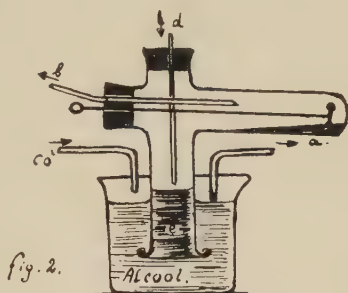
Première position.

Pour opérer à froid nous nous sommes servis de l'appareil représenté par la fig. 1, qui était plongé dans un becher glass de 200 centimètres cubes contenant 50 centimètres cubes d'alcool absolu. La cuve d'indigo mise à dialyser était également de 50 centimètres cubes. La partie supérieure du becher était recouverte d'une plaque de carton percée de trois trous, l'un pour le tube dialyseur, les deux autres pour l'entrée et la sortie de l'anhydride carbonique destiné à préserver la cuve de l'oxydation par l'air. Ce dispositif nous permettait d'observer très facilement la couleur du liquide diffusant.

Pour préparer la cuve on met l'appareil dans la première position (fig. 1) et, après l'avoir rempli de CO_2 , on verse le liquide dans la cavité *a*, on complète le volume à 50 centimètres cube avec de l'eau privée d'air par l'ébullition et l'on brasse pendant quelques minutes avec l'agitateur *c*. On laisse reposer quelque temps

en ayant soin de faire passer continuellement un courant d'anhydride carbonique, lequel entre par le tube *b* et sort par le tube *d*; puis, quand le liquide est devenu clair, on décante doucement dans le dialyseur *e* (partie gauche de la figure 1) et l'on met l'appareil dans l'alcool (deuxième position représentée par la fig. 2).

Nos expériences qui ont duré cinq heures, ont été faites à la température ordinaire et nous ont donné les résultats suivants, avec la curve à l'hydrosulfite de sodium.



Deuxième position.

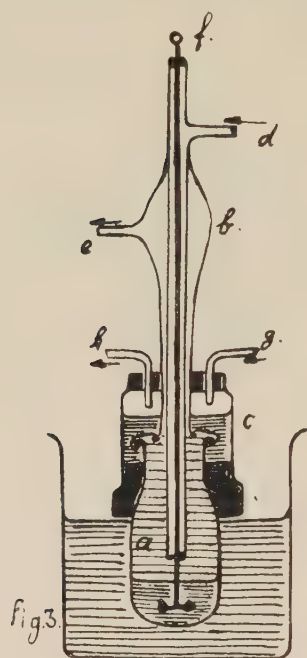
CONCENTRATION	RÉSULTATS
0,5 ‰	<i>L'alcool reste incolore.</i> Après évaporation du liquide, il reste un résidu faiblement coloré en bleu.
1 ‰	<i>L'alcool reste incolore.</i> Après évaporation complète, on n'observe presque plus de coloration bleue.
2 ‰	<i>L'alcool reste incolore.</i> Après évaporation, il n'y a pas de coloration.
3 ‰	<i>L'alcool reste incolore.</i> Après évaporation, il n'y a pas de coloration.

On peut interpréter ces résultats de la façon suivante:
A la concentration de 0,5 ‰, il y a sûrement dans

la cuve de l'indigo blanc sous deux états : la plus grande partie à l'état colloïdal, puisqu'il ne traverse presque pas la membrane, et le reste à l'état ionisé.

Si l'alcool ne se colore pas pendant la dialyse, c'est à cause de la couleur jaunâtre de l'indigo blanc et de la très faible quantité de ce corps ionisé qui traverse la membrane. Le fait que la coloration bleue apparaît après évaporation est dû à ce que l'indigo blanc, n'étant plus alors préservé du contact de l'air, subit alors l'oxydation.

Dans l'expérience faite avec une concentration de $1^{\circ}/_{100}$, nous n'avons presque plus de coloration après évaporation, ce qui nous indique que l'indigo blanc est pres-



que entièrement à l'état micellaire.

Si la concentration atteint $2^{\circ}/_{100}$ ou $3^{\circ}/_{100}$, il n'y a plus du tout de diffusion, l'indigo blanc est donc entièrement à l'état micellaire.

Tous ces faits seront du reste contrôlés par l'électrolyse et l'examen ultramicroscopique.

Pour faire la dialyse à chaud et également à l'abri de l'air, nous nous sommes servis de l'appareil représenté par la fig. 3.

La cuve étant préparée dans le vase *a*, on recouvre

celui-ci de l'appareil *b* qui porte à sa partie inférieure la membrane qu'on attache sur le vase *a*. On chasse l'air de l'appareil au moyen d'un courant de co^2 qui entre par le tube *d* et sort par le tube *e*, puis on arrête le courant de co^2 et ferme le tube *e* simplement en le plongeant dans un verre d'eau formant bouchon hydraulique. On achève de remplir le vase *a* avec de l'eau privée d'air par ébullition et l'on mélange bien les liquides au moyen de l'agitateur *f*. Dans le large tube *c*, fixé au vase *a* par un bouchon, on verse de l'alcool absolu et l'on chauffe l'appareil au bain-marie à $55^{\circ}\text{C}.$, pendant qu'un courant de gaz d'éclairage entre par le tube *g* et sort par le tube *k*.

En opérant avec la même cuve à l'*hydrosulfite de sodium* et dans les mêmes conditions de concentration qu'à froid, on a obtenu les résultats suivants :

CONCENTRATIONS	RÉSULTATS
0,5 ‰	<i>L'alcool est fortement coloré en jaune.</i> Après évaporation il reste un abondant résidu bleu.
1 ‰	<i>L'alcool est fortement coloré en jaune.</i> Résidu bleu aussi fort que ci-dessus, après évaporation.
2 ‰	<i>L'alcool est moins coloré.</i> Après évaporation, peu de résidu bleu.
3 ‰	<i>L'alcool est faiblement coloré.</i> Très faible résidu bleu.

Nous voyons donc qu'à chaud et pour de faibles con-

centrations, l'ionisation est plus forte qu'aux températures inférieures, ce qui est *conforme à la loi d'Arrhenius* pour les sels solubles. L'état micellaire est plus accentué aux fortes concentrations.

Voici maintenant les résultats des expériences faites avec *la cuve à la chaux*.

a) *Opérations faites à la température ordinaire.*

CONCENTRATIONS	RÉSULTATS
0,5 ‰	<i>L'alcool est faiblement coloré en jaune. par évaporation : résidu bleu.</i>
1 ‰	<i>L'alcool est faiblement coloré en jaune. par évaporation : même résidu bleu.</i>
2 ‰	<i>L'alcool est encore moins coloré en jaune. par évaporation : résidu bleu plus faible.</i>
3 ‰	<i>L'alcool est très peu coloré en jaune. par évaporation : résidu bleu très faible.</i>

b) *Opérations faites à chaud.*

CONCENTRATIONS	RÉSULTATS
0,5 ‰	<i>L'alcool est très fortement coloré en jaune. par évaporation : résidu bleu.</i>
1 ‰	<i>L'alcool est très fortement coloré en jaune.</i>
2 ‰	<i>L'alcool est très fortement coloré en jaune.</i>
3 ‰	<i>L'alcool est peu coloré en jaune. par évaporation : faible résidu bleu.</i>

Nous pouvons donc conclure de toutes ces expériences que :

1° Le sel *indigo blanc-calcium* de la cuve à la chaux est plus ionisé que le sel *indigo blanc-sodium* de la cuve à l'hydrosulfite de sodium ;

2° Cet état d'ionisation s'accroît encore au fur et à mesure que la température s'élève, ce qui est conforme à la loi d'Arrhénius ;

3° Bien que l'*indigo blanc-calcium* soit plus ionisé que l'*indigo blanc-sodium*, l'état micellaire ne disparaît cependant point et la diffusion est d'autant moins intense que la concentration est plus forte.

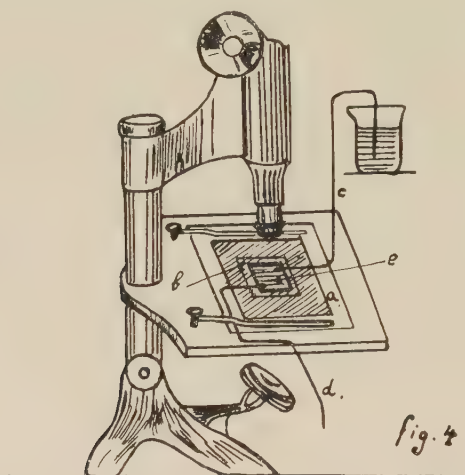
2° L'ULTRAMICROSCOPIE

Nous avons examiné à l'ultramicroscope la cuve à l'hydrosulfite et la cuve à la chaux, en opérant successivement à la température ordinaire et à 55° c. Le volume des cuves préparées était de trois litres.

Pour examiner les liquides à l'abri de l'air, de façon à éviter l'oxydation, nous avons adopté le dispositif suivant : après avoir recouvert un porte-objet ordinaire de paraffine, nous avons creusé dans cette paraffine une petite cavité rectangulaire que nous avons recouverte d'un couvre-objet fixé avec un peu de paraffine. Deux trous creusés latéralement dans l'épaisseur de la paraffine nous ont permis d'introduire deux tubes capillaires, l'un pour l'arrivée du liquide et l'autre pour la sortie. La figure 4 représente les détails de cette installation.

Pour faire une observation on commence par remplir les tubes et la cavité du porte-objet d'un courant de

CO_2 , afin d'éviter l'oxydation. On fait ensuite arriver le liquide en aspirant par le tube *d*, qu'on ferme enfin à la lampe.



On porte alors la préparation sous l'ultramicroscope. Voici les résultats de nos observations :

a) *Curve à l'hydrosulfite de soude, température ordinaire.*

CONCENTRATIONS	RÉSULTATS
0,5 ‰	Très peu de micelles isolées dans le champ, solution jaune.
1 ‰	Micelles plus nombreuses nageant dans un liquide jaune.
2 ‰	Grandes quantités de micelles, liquide jaune.
3 ‰	Très grandes quantités de micelles, liquide jaune.

b) *Curve à l'hydrosulfite de soude à 55° c.*

CONCENTRATIONS	RÉSULTATS
0 5 ‰	Point de micelles, liquide jaune.
1 ‰	Point de micelles, liquide jaune.
2 ‰	Quelques micelles isolées, liquide jaune.
3 ‰	Quelques micelles isolées, liquide jaune.

Ces faits nous confirment les résultats de la dialyse et nous montrent que l'état micellaire augmente avec la concentration.

c) *Curve à la chaux à la température ordinaire.*

CONCENTRATIONS	RÉSULTATS
0,5 ‰	Très peu de micelles isolées, liquide jaune.
1 ‰	Très peu de micelles isolées, liquide jaune.
2 ‰	Très peu de micelles, liquide jaune.
3 ‰	Quelques micelles, liquide jaune.

d) *Curve à la chaux à + 55° c.*

CONCENTRATIONS	RÉSULTATS
0,5 ‰	Pas de micelles, liquide jaune.
1 ‰	Pas de micelles. liquide jaune.
2 ‰	Pas de micelles, liquide jaune.
3 ‰	Quelques micelles, liquide jaune.

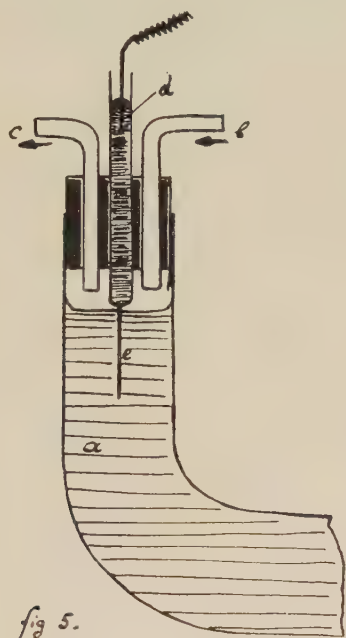
Ces expériences confirment encore ce que nous avons déjà appris par la dialyse, à savoir que l'indigo blanc-calcium est plus ionisé que l'indigo blanc-sodium.

3° L'ÉLECTROLYSE

L'électrolyse des cuves à l'hydrosulfite de soude et à la chaux a été effectuée dans l'appareil représenté par la fig. 5 en partie.

C'est un tube en U fermé par un bouchon percé de trois trous donnant passage aux tubes *c* et *b* qui servent à faire passer un courant de gaz carbonique et au tube *d* qui porte soudé à sa partie inférieure, le fil de platine *e* servant d'électrode. Le tube *d* est plein de mercure et, pour le relier à la pile, il n'y a qu'à y plonger le fil conducteur. L'autre extrémité du tube en U est agencée de la même manière.

Nous n'avons pas observé directement l'ionisation de l'indigo blanc par des mesures de résistance électrique effectuées sur les bains, car, ces bains contenant divers électrolytes, nos mesures n'auraient eu aucune signification. Nous avons observé simplement le transport



des ions et leur précipitation sur les électrodes, comme l'avait fait Léo Vignon avec les solutions de matières colorantes diverses (1).

Nous avons observé des précipitations colloïdales à l'anode, tandis qu'à la cathode on voyait un dégagement gazeux d'hydrogène dû à l'action de l'ion Na sur l'eau. Voici les résultats de nos observations :

1 *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, T. 150, p. 923-25 et *Bull. soc. chim. de France*, 71, p. 383-85.

a) *Curve à l'hydrosulfite de soude.*
température ordinaire, durée de l'opération : 2 heures.

CONCENTRATIONS	RÉSULTATS
0,5 ‰	Sur l' <i>anode</i> : précipité presque invisible de flocons jaunâtre ; Sur la <i>cathode</i> : dégagement d'hydrogène.
1 ‰	<i>Anode</i> : bleutée et recouverte au quart de flocons jaunes.
2 ‰	<i>Anode</i> : presque entièrement recouverte de flocons jaunes.
3 ‰	<i>Anode</i> : entièrement recouverte de flocons jaunes.

b) *Curve à l'hydrosulfite de soude à + 55° c.*
durée : 2 heures.

CONCENTRATIONS	RÉSULTATS
0,5 ‰	<i>Anode</i> : aucun précipité. <i>Cathode</i> : fort dégagement de H.
1 ‰	<i>Anode</i> : aucun précipité. <i>Cathode</i> : fort dégagement de H.
2 ‰	<i>Anode</i> : léger précipité jaune. <i>Cathode</i> : fort dégagement de H.
3 ‰	<i>Anode</i> : précipité jaune. <i>Cathode</i> : fort dégagement de H.

Ces expériences nous montrent que, dans la cuve à l'hydrosulfite de soude, l'indigo blanc-sodium est en partie à l'état colloïdal et que cet état augmente avec la concentration, mais diminue avec la température au profit de l'état ionisé.

c) *Cuve à la chaux, température ordinaire,
durée : 2 heures.*

CONCENTRATIONS	RÉSULTATS
0,5 ‰	<i>Anode</i> : presque point de précipité. <i>Catode</i> : rien.
1 ‰	<i>Anode</i> : presque point de précipité. <i>Catode</i> : rien.
2 ‰	<i>Anode</i> : peu de flocons jaunes. <i>Catode</i> : rien.
3 ‰	<i>Anode</i> : recouverte au quart de précipité. <i>Catode</i> : rien.

Ces dernières expériences nous prouvent que l'indigo blanc-calcium est presque entièrement ionisé.

CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE

Nous pouvons résumer ainsi les résultats obtenus dans nos trois séries d'expériences :

1° L'indigo blanc-sodium et l'indigo blanc-calcium existent dans les cuves partie à l'état ionisé, partie à l'état micellaire.

2° L'ionisation augmente quand la concentration diminue et quand la température augmente.

3° L'état micellaire augmente avec la concentration et diminue avec la température.

4° Toutes conditions égales d'ailleurs, l'indigoblanc-calcium est plus ionisé que l'indigo blanc-sodium.

DEUXIÈME PARTIE

Essais comparatifs de teinture sur différentes fibres avec des cuves de compositions différentes.

1° EXAMENS MICROSCOPIQUES

Il nous a paru intéressant, avant de commencer nos essais comparatifs de teinture sur coton, laine et lin, d'examiner au microscope ces fibres déjà teintes en bains de concentration déterminée (1°/100).

Le *coton* est peu coloré et porte des amas d'indigotine en grains très fins. On sait que le coton teint à l'indigo dégorge beaucoup, ce qui s'explique par ce fait que la matière colorante y est fixée pour une partie en amas superficiels.

La *laine* est colorée plus fortement et d'une manière plus uniforme que le coton, on observe très peu de granules d'indigo. Aussi dégorge-t-elle moins que le coton.

La coloration du *lin* est très intense et on ne voit presque point de granules d'indigo, aussi ce textile ne dégorge presque pas.

Si la teinture a été faite dans des cuves de concentration égale à 3 °/100, il y a sur toutes les fibres de grandes quantités de granules et elles dégorgent beaucoup.

Nous n'avons pas observé de différences, au microscope, entre les teintures faites dans la cuve à l'hydrosulfite et celles obtenues dans la cuve à la chaux ; mais il nous semble cependant que les teintures faites dans la cuve à la chaux soient plus fortes.

2° EXPÉRIENCES D'ADSORPTION

A l'exemple de ce qu'avait fait Léo Vignon (1) pour diverses matières colorantes, nous avons étudié l'adsorption de l'indigo avec l'amidon (correspondant au coton) et la gélatine (correspondant à la laine). Les gelées ont été préparées comme l'indique Léo Vignon et coulées en couches de 25 millimètres. Nous avons fait nos essais avec la cuve à l'hydrosulfite et avons obtenu avec la gélatine, au bout de 3 heures, les résultats suivants :

CONCENTRATIONS	RÉSULTATS
1 ‰	La gélatine est bien colorée sur 3 m/m.
2 ‰	La gélatine est bien colorée sur 4 m/m.
3 ‰	La gélatine est bien colorée sur 5 m/m.

Avec l'amidon les expériences manquent de netteté et l'observation est difficile.

1 *Rev. gén. des mat. color.*, 1909, p. 318.

Ces essais, joints aux examens microscopiques précédents, nous permettent de conclure que la laine a une assez grande affinité pour l'indigo, puisque la gélatine, qui a une composition chimique analogue, donne avec cette couleur une combinaison très nette.

3° ESSAIS COMPARATIFS DE TEINTURE

a) *Méthodes d'analyse du colorant fixé sur fibre.* —

Dans les essais de teinture qui vont suivre et dans la teinture des textiles effectuée en vue de doser la matière colorante, nous avons toujours préparé les cuves exactement d'après leur équation chimique. La durée de l'immersion des fibres était de cinq minutes et elles étaient entièrement plongées dans le liquide au moyen de baguettes recourbées afin d'éviter tout contact avec l'air pendant le trempage. L'oxydation à l'air libre durait quinze minutes, puis nous lavions dans un litre d'eau distillée et laissons sécher à la température ambiante.

Les méthodes de dosage de l'indigo sur fibre sont peu nombreuses et fort peu d'entre elles donnent des résultats exacts.

M. Honig (1) extrait l'indigo du textile en le chauffant pendant une heure avec de l'aniline dans l'appareil extracteur de Zulkowsky. Il précipite ensuite par l'alcool, filtre et pèse. Mais Brilinsky (2) objecte qu'on ne peut pas extraire ainsi complètement l'indigo et que, ce qui est plus grave, 30 à 40 % de ce colorant sont détruits par l'ébullition avec l'aniline.

1 *Z. f. Anger Chemie.*, 1889, p. 286.

2 *Soc. ind. Mulhouse*, 1898, p. 33.

De plus, l'indigo précipité contient jusqu'à 10 % d'aniline qui s'y est combinée.

W. Lenz (1) propose d'extraire l'indigo par l'acide acétique glacial, mais signale que celui-ci entraînera toutes les impuretés à doser. Brilinsky (2) perfectionne comme il suit la méthode de Lenz : après l'extraction on dilue l'acide acétique avec de l'eau et l'on agite avec de l'éther : l'indigo passe dans l'éther et il n'y a qu'à décantier et filtrer. Dans cette méthode qui a toujours donné des résultats satisfaisants, il y a cependant une légère solubilisation des textiles végétaux par l'acide acétique glacial. Mais les dérivés cellulosiques ainsi entraînés sont, comme l'ont montré Binz et Rung (3), très solubles dans l'éther et peuvent ainsi être facilement séparés. Les mêmes auteurs ont démontré que si cette méthode donne de bons résultats avec les fibres végétales, elle laisse à désirer avec les fibres animales, car, en présence de la laine, une partie de l'indigo est détruite.

A. Renard (4) réduit l'indigo sur fibre par l'hydro-sulfite de soude, décante, oxyde de nouveau et recueille le colorant sur filtre. Mais on n'arrive pas ainsi à extraire tout l'indigo de la fibre, à cause de l'affinité de celle-ci pour le leuco-dérivé qu'elle retient énergiquement. Binz et Rung (5) perfectionnent cette méthode en lavant avec une grande quantité d'eau chaude les fibres déjà

1 *Z. f. Angew. Chemie*, 1887, p. 26, 535.

2 *Rev. gén. des mat. color.*, 1899, p. 5.

3 *Z. f. Angew. Chemie*, 1902.

4 *Bull. Soc. chim.*, 1887, p. 41.

5 *Z. f. Angew. Chemie*, 1898, p. 904.

décolorées, mais les résultats ne sont pas encore très satisfaisants.

Grossman (1) propose une méthode titrimétrique après avoir précipité les impuretés par du carbonate de chaux.

Knecht (2), se basant sur les brexets de la Basdiche Anilin, propose pour les fibres végétales une méthode gravimétrique qui n'a aucune des causes d'erreur des précédentes. Il traite la fibre par une solution d'acide sulfurique à 80 % qui la détruit et donne avec le colorant du sulfate d'indigo. Si l'on ajoute de l'eau distillée, le sulfate d'indigo se précipite intégralement sous forme d'indigotine qu'il n'y a plus qu'à laver et à peser. Cette méthode, qui est la plus récente, donne des résultats exacts, et c'est celle que nous avons employée pour les fibres végétales (comparativement avec celle de Brylinski).

Pour les fibres animales et spécialement pour la laine la méthode de Mohlau et Zimmermann (3) est excellente. Ils dissolvent la laine dans l'acide acétique glacial additionné d'acide sulfurique concentré. On précipite ensuite par l'eau distillée chaude et lave sur filtre l'indigotine à l'eau distillée bouillante pour enlever les impuretés provenant de la laine. Cette méthode ne peut pas être appliquée au coton, car les dérivés cellulosiques sont insolubles dans l'eau et l'on obtiendrait des chiffres trop élevés. Nous avons donc employé cette méthode comparativement avec celle de Renard.

1 *Soc. of Chemie ind.*, 1905.

2 *Rev. mat. color.*, déc. 1909.

3 *Z. f. farber Textil Chemie*, 1903, 10.

Au lieu de nous servir des filtres ordinaires, nous avons employé les creusets de Gooch avec l'amiante, ce qui permet d'obtenir un travail plus soigné, car Léo Vignon (1) a remarqué que l'amiante n'a aucune affinité pour les dérivés de l'indigo, ce qui permet de faire un lavage très complet.

b) *Essais de teinture*. — Les résultats de nos analyses sont consignés dans les tableaux suivants :

1° Cuve à l'hydrosulfite de soude, tableaux *a, b, c* pour coton, laine, lin ;

2° Cuve au zinc-calcium, tableaux *d, e, f* pour coton, laine, lin.

La *première* colonne contient les résultats d'analyse, la *deuxième*, les contrôles de ces analyses effectués sur une partie de la fibre. Dans tous nos essais les quantités de textile employées ont été les mêmes. Les valeurs portées dans les colonnes suivantes (5 et 8, 9, 10) ont été calculées d'après la formule de Freundlich (2) connue sous le nom d'*isotherme d'adsorption*, formule qui établit une relation entre la concentration et la quantité de colorant absorbé par unité de poids de l'adsorbant.

L'équation exponentielle employée généralement est:

$$(1) \quad \frac{x}{a} = \beta c^m$$

dans laquelle x est la quantité de colorant absorbé, a le poids total de la fibre teinte, c la quantité de colorant restant dans le bain (colonne 8) β et m des valeurs ca-

1 *Bull. Soc. Chim.*, vol. 7, 1910, p. 782 et *Comptes rendus de l'académie des Sciences*, 1910.

2 *Zeitsch. f. phys. Chemie*, 57, 385, 1907.

ractéristiques constantes qu'on peut aussi trouver graphiquement.

En prenant les logarithmes de (1) on a :

$$\log. \left(\frac{x}{a} \right) = \log. \beta + m \log. c$$

mais comme dans nos expériences a était toujours constant, nous pouvons écrire simplement :

$$(2) \quad \log. x = \log. \beta + m \log. c.$$

Cette équation logarithmique est celle d'une droite dont m est le coefficient angulaire et β l'ordonnée à l'origine.

Connaissant la valeur de x donnée par l'analyse et celle de c (quantité de colorant restant dans le bain) il est facile, comme nous venons de le dire, de trouver graphiquement les valeurs de β et de m . Ces valeurs ont été le point de départ d'expériences très intéressantes publiées par M. Pelet-Jolivet (1), Walker, Apelgarder, Georgevics. Ces auteurs discutent la théorie de la teinture en supposant que la *solidité* dépend de la valeur de m et l'*affinité* de celle de β . Ces valeurs ont été trouvées au moyen des graphiques, dont quelques-uns seront exposés plus loin.

1 *Theorie des Farbprozesses*, Dresde, 1910.

TABLEAU A. — Cuve à l'hydrosulfite de soude

Coton.

Cuves : I II III IV V.
 Concentrations : 1 1,5 2 2,5 3 $\frac{\circ}{100}$ d'indigo.
 Volume : 3 litres.
 Un seul passage.
 $m = 0,44$.
 $\beta = 2,13$.

Cuves	Analyse (Méth. Knecht)	Contrôle (Méth. Brillinsky)	Coton analysé	Coton total teint	Adsorption totale par le coton	Adsorption $\frac{\circ}{100}$	Concentration initiale de la cuve	Concentration finale de la cuve	Log. C (1)	Log. X
I	0,0045	0,0047	5 gr.	15 gr.	0,0135	0,09	3	2,986	3,47	1,11
II	0,0048	—	5 gr.	15 gr.	0,0144	0,096	4,5	4,485	3,65	1,14
III	0,0051	—	5 gr.	15 gr.	0,0153	0,0102	6	5,987	3,776	1,17
IV	0,00533	—	5 gr.	15 gr.	0,01605	0,0106	7,5	7,484	3,87	1,20
V	0,00573	0,00596	5 gr.	15 gr.	0,017	0,014	9	8,983	3,95	1,23
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

1 Les logarithmes sont calculés sur les résultats exprimés en milligrammes.

TABLEAU B — Cuve à l'hydrosulfite de soude.

Laine.

Cuves : I II III IV V
 Concentrations : 0,5 1 2 3 5 ‰ d'indigo.
 Volume : 3 litres.
 Un seul passage.
 $m = 0,46.$
 $\beta = 1,10.$

Cuves	Analyse (méthode à l'acide acétique)	Contrôle (méthode Renard)	Poids de laine analysée	X	Laine totale teinte	Concentration initiale	C	Log. C	Log. X
I	0,0082	0,0088	2 gr. 5	0,0248	10 gr.	1,5	1.475	3.16	1,38
II	0,9112	—	2 gr. 51	0,044	10 gr.	3	2.956	3,4707	1,64
III	0,0128	—	2 gr. 515	0,0512	10 gr.	6	5,948	3,7743	1,70
IV	0,0170	—	2 gr. 51	0,068	10 gr.	9	8.932	3,9509	1,83
V	0,0290	0,025	2 gr. 55	0,116	10 gr.	15	14,884	4,1726	2,06

TABLEAU C. — Cuve à l'hydrosulfite de soude.

Lin blanchi.

Cuves : I II III IV V.
 Concentrations : 1 1,5 2 2,5 3 ‰.
 Volume : 3 litres.
 $m = 0,56.$
 $\beta = 0,79.$

Cuves	Analyse (méth. Knecht)	Contrôle (Brilinsky)	Poids de lin analysé	Lin total teint	X	Concentration initiale	C	Log. C	Log. X
I	0,012	0,015	2 gr. 5	15 gr.	0,072	3	2,928	3,46	1,85
II	0,032	—	5 gr.	15 gr.	0,096	4,5	4,404	3,64	1,98
III	0,037	—	5 gr.	15 gr.	0,111	6	5,890	3,77	2,04
IV	0,04	—	5 gr.	15 gr.	0,120	7,5	7,380	3,86	2,07
V	0,0235	0,026	2 gr. 5	15 gr.	0,141	9	8,860	3,94	2,14

TABLEAU D. — *Cuve au zinc-calcium.*

Coton débouilli.

Cuves : I II III IV V.
 Concentrations : 1 1,5 2 2,5 3 ‰
 Volume : 3 litres.
 Un seul passage.
 $m = 0,45.$
 $\xi = 2,80.$

Cuves	Analyse (méth. Knecht)	Contrôle (Brillinsky)	Poids de coton analysé	Coton total teint	X	Concentration initiale	C	Log. C	Log. X
I	0,0087	0,0059	5 gr.	15 gr.	0,0471	3	2,982	3,47	1,23
II	0,006	—	5 gr.	15 gr.	0,018	4,5	4,482	3,65	1,25
III	0,0064	—	5 gr.	15 gr.	0,0192	6	5,9808	3,77	1,28
IV	0,0065	—	5 gr.	15 gr.	0,0195	7,5	7,4805	3,87	1,29
V	0,0066	0,007	5 gr.	15 gr.	0,0198	9	8,9802	3,95	1,29

TABLEAU E. — *Cuve au zinc-calcium.*

Laine.

Cuves : I II III IV V.
 Concentrations : 0,5 1 2 3 5 ‰
 Volume : 3 litres.
 Un seul passage.
 $m = 0,47.$
 $\xi = 1,44.$

Cuves	Analyse (acide acétique)	Contrôle (Renard)	Poids de laine analysée	Laine totale teinte	X	Concentration initiale	C	Log. C	Log. X
I	0,0009	0,0091	2 gr. 5	10 gr.	0,039	1,5	1,460	3,1643	1,59
II	0,014	—	2 gr. 5	10 gr.	5,056	3	2,944	3,46	1,74
III	0,018	—	2 gr. 5	10 gr.	0,072	6	5,928	3,77	1,85
IV	0,023	—	2 gr. 5	10 gr.	0,092	9	8,908	3,94	1,96
V	0,028	0,024	2 gr. 5	10 gr.	0,112	15	14,888	4,17	2,14

TABLEAU F. — Cuve au zinc-calcium.

Lin blanchi.

Cuves : I II III IV V.
 Concentrations : 1 1,5 2 2,5 3 ‰
 Volume : 3 litres.
 Un seul passage.
 $m = 0,50$.
 $\beta = 0,01$.

Cuves	Analyse (Knecht)	Contrôle (Brilinsky)	Poids de lin analysé	Lin total teint	X	Concentration initiale	C	Log. C	Log. X
I	0,025	0,029	5 gr.	15 gr.	0,075	3	2,925	3,46	1,87
II	0,0321	—	5 gr.	15 gr.	0,0963	4,5	4,4037	3,64	1,98
III	0,04	—	5 gr.	15 gr.	0,120	6	5,880	3,76	2,07
IV	0,044	—	5 gr.	15 gr.	0,132	7,5	7,368	3,86	2,12
V	0,049	0,055	5 gr.	15 gr.	0,147	9	8,853	3,94	2,16

ESSAIS DE TEINTURE AVEC PLUSIEURS PASSAGES

Dans l'industrie, pour obtenir des colorations intenses avec l'indigo, on plonge plusieurs fois le textile dans la cuve ; c'est ce qu'on appelle faire plusieurs *passages*. Mais la résistance de la teinture au dégorgeage et au lavage va en diminuant avec le nombre des passages ; aussi était-il intéressant de rechercher le nombre de passages compatible avec une solidité suffisante de la teinture. Nous avons expérimenté sur la cuve à hydro-sulfite avec le coton, la laine et le lin, pour deux et quatre passages. Grâce aux valeurs de m et de β nous saurons quel est le nombre de passages maximum.

Cuve à l'hydrosulfite de soude.

Coton.

Cuves : I II III IV V.
 Concentrations : 1,0 1,5 2 2,5 3 ‰ d'indigo.
 Volume : 3 litres.
 Nombre de passages : deux.
 $m = 0,76$.
 $\tau = 1,77$.

Cuves	Analyse (Knecht)	Contrôle (Brillinsky)	Poids de coton analysé	Coton total teint	X	Poids ‰ d'indigo	‰ Binzet Rung (1)	Concentration initiale	C	Log. C	Log. X
I	0,011	0,013	2 ^{er} 3	10 gr.	0,049	0,49	de 0,39 à 0,58	8 gr.	2,951	3,46	1,69
II	0,012	—	2 ^{er} 2	10 gr.	0,056	0,56		4 gr. 5	4,444	3,64	1,74
III	0,0144	—	2 ^{er} 47	10 gr.	0,058	0,58		6	5,942	3,77	1,76
IV	0,0193	—	2 ^{er} 74	10 gr.	0,07	0,70		7 gr. 5	7,43	3,87	1,84
V	0,0193	0,0103	2 ^{er} 66	10 gr.	0,072	0,72		9	8,928	3,95	1,85

Cuve à l'hydrosulfite de soude.

Coton.

Cuves : I II III IV V.
 Concentrations : 1 1,5 2 2,5 3.
 Volume : 3 litres,
 Nombre de passages : quatre.
 $m = 0,5$.
 $\tau = 9,7$.

Cuves	Analyse (Knecht)	Contrôle (Brillinsky)	Poids de coton analysé	Coton total teint	X	‰ d'indigo fixé	‰ Binzet Rung	Concentration initiale	C	Log. C	Log. X
I	0,025	0,029	1,60	5 gr.	0,078	1,56	de 1,5 à 2,75 ‰	3	2,922	3,46	1,89
II	0,03	—	1,80	5 gr.	0,083	1,66		4,5	4,417	3,64	1,91
III	0,0525	—	2,739	5 gr.	0,095	1,90		6	5,905	3,77	1,97
IV	0,0875	—	2,87	5 gr.	0,099	1,98		7.5	7,401	3,86	1,99
V	0,0597	0,06	2,667	5 gr.	0,110	2,2		9	8,89	3,94	2,04

1 Binzet Rung, *Zeitsch. f. Ang. Chemie*, 1898.

Cuve à l'hydrosulfite de soude.

Laine.

Cuves : I II III IV V.
 Concentrations: 0,5 1 2 3 5 ‰ d'indigo.
 Volume : 3 litres.
 Nombre de passages : deux.
 $m = 0,51$.
 $\beta = 0,5$.

Cuves	Analyse (ac. acétique)	Contrôle (Renard)	Poids de laine analysée	Laine totale teinte	X	Concentration initiale	C	Log. C	Log. X
I	0,01	0,008	2 gr. 5	5 gr.	0,02	1,5	1,480	3,17	1,30
II	0,029	—	5 gr.	5 gr.	0,029	3	2,971	3,47	1,46
III	0,045	—	5 gr.	5 gr.	0,045	6	5,955	3,77	1,65
IV	0,0525	—	5 gr.	5 gr.	0,0525	9	8,947	3,95	1,71
V	0,0585	0,054	2 gr. 5	5 gr.	0,117	15	14,883	4,17	2,06

Cuve à l'hydrosulfite de soude.

Laine.

Cuves : I II III IV V.
 Concentrations: 0,5 1 2 3 5 ‰.
 Volume : 3 litres.
 Nombre de passages : quatre.
 $m = 0,27$.
 $\beta = 8,5$.

Cuves	Analyse (ac. acétique)	Contrôle (Renard)	Poids de laine analysée	Laine totale teinte	X	Concentration initiale	C	Log. C	Log. X
I	0,0303	0,015	1 gr. 25	2 gr. 5	0,061	1,5	1,439	3,15	1,78
II	0,073	—	2 gr. 5	2 gr. 5	0,073	3	2,927	3,46	1,86
III	0,088	—	2 gr. 5	2 gr. 5	0,088	6	5,912	3,77	1,99
IV	0,096	—	2 gr. 5	2 gr. 5	0,096	9	8,904	3,94	1,98
V	0,0775	0,055	1 gr. 25	2 gr. 5	0,155	15	14,895	4,17	2,19

Cuve à l'hydrosulfite de soude.

Lin blanchi.

Cuves : I II III IV V.
 Concentrations: 1 1,5 2 2,5 3.
 Volume : 3 litres.
 Nombre de passages : deux.
 $m = 0,62.$
 $\beta = 0,54.$

Cuves	Analyse (Knecht)	Contrôle (Brillinsky)	Poids de lin analysé	Lin total teint	X	Concentration initiale	C	Log. C	Log. X
I	0,0185	0,19	2 gr. 5	10 gr.	0,074	3	2,926	3,46	1,86
II	0,048	—	5 gr.	10 gr.	0,096	4,5	4,404	3,64	1,98
III	0,060	—	5 gr.	10 gr.	0,120	6	5,880	3,76	2,07
IV	0,065	—	5 gr.	10 gr.	0,130	7,5	7,37	3,86	2,11
V	0,0375	0,051	2 gr. 5	10 gr.	0,150	9	8,85	3,94	2,17

Cuve à l'hydrosulfite de soude.

Lin blanchi.

Cuves : I II III IV V.
 Concentrations: 1 1,5 2 2,5 3.
 Volume : 3 litres.
 Nombre de passages : quatre.
 $m = 0,30.$
 $\beta = 7,3.$

Cuves	Analyse (Knecht)	Contrôle (Brillinsky)	Poids de lin analysé	Lin total teint	X	Concentration initiale	C	Log. C	Log. X
I	0,075	0,081	2 gr. 5	5 gr.	0,150	3	2,850	3,45	2,17
II	0,191	—	5 gr.	5 gr.	0,191	4,5	4,309	3,63	2,28
III	0,211	—	5 gr.	5 gr.	0,211	6	5,789	3,76	2,32
IV	0,232	—	5 gr.	5 gr.	0,232	7,5	7,268	3,86	2,36
V	0,1225	0,140	2 gr. 5	5 gr.	0,245	9	8,755	3,94	2,38

Tableau comparatif des valeurs de m et de β avec la cuve à l'hydrosulfite de soude (température ordinaire).

NOMBRE DE PASSAGES	COTON		LAINE		LIN	
	m	β	m	β	m	β
1	0,44	2,13	0,46	1,10	0,56	0,79
2	0,79	1,77	0,51	0,50	0,62	0,54
3	0,50	9,7	0,27	8,5	0,39	7,3

Si nous considérons les diverses valeurs du coefficient m d'où dépend la solidité de la teinture, nous voyons que son maximum a lieu quand on a fait deux passages dans la cuve, et qu'au contraire avec quatre passages, sa valeur est de beaucoup diminuée.

Nous pouvons donc conclure de ce qui précède que *c'est avec deux passages qu'on obtient la teinture la plus solide.*

Valeurs de m de β en différentes cuves et avec un seul passage.

CUVES	COTON		LAINE		LIN	
	m	β	m	β	m	β
Hydrosulfite	0,44	2,13	0,46	1,10	0,56	0,79
Zinc-calcium	0,45	2,89	0,47	1,44	0,56	0,91

Connaissant les valeurs de m (1) et de β et si nous les comparons aux quantités de colorant fixées sur les textiles, nous voyons que les valeurs de m sont d'autant plus élevées que la combinaison entre la fibre et la matière colorante est plus intime, ce qui, du reste, dépend de la constitution de l'adsorbant et parfois de la température.

Nous avons observé dernièrement dans notre travail fait avec M. Pelet-Jolivet (2) que même les substances anorganiques, comme l'acide métastannique adsorbant du phosphate de calcium, donnent pour m une valeur d'autant plus élevée que la combinaison est plus prononcée, ce qui arrive en élevant la température pendant la réaction.

Le tableau suivant met en regard les résultats de la teinture et les valeurs correspondantes de m . Nous rappelons que la valeur de m caractérise la solidité de la teinture.

CUVES	COTON		LAINE		LIN	
	Teinture	m	Teinture	m	Teinture	m
Hydrosulfite	0,013	0,44	0,06	0,46	0,07	0,56
Zinc-calcium	0,017	0,45	0,08	0,47	0,09	0,56

Si nous joignons à ces considérations les résultats de l'examen microscopique qui nous montrent que le coton est teint superficiellement et irrégulièrement, la

1 Pelet-Jolivet, *Theorie der Faerbeprozesses*, p. 83.

2 Communiqué *Soc. chim.*, Suisse, 1^{er} mars 1913.

laine plus profondément et avec plus de régularité, le lin complètement et très régulièrement, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- a) La teinture du *coton* en indigo est *peu solide* ;
- b) La teinture de la *laine* en indigo est *assez solide* ;
- c) La teinture du *lin* en indigo est *très solide*.

Ces faits sont encore mis en évidence d'une façon très nette par les courbes ci-jointes, construites en portant en abscisses les concentrations des cuves et en ordonnées les quantités de colorant adsorbées.

Ces courbes sont des paraboles dont la courbure est d'autant plus prononcée que l'action physique de l'adsorption l'emporte davantage sur la fixation par combinaison chimique.

Ces courbes sont plus caractéristiques quand la teinture a été faite avec un seul *passage*, et celles qu'on obtient avec la cuve au zinc-calcium ne diffèrent pas de celles qui ont été faites avec la cuve à l'hydrosulfite.

Considérons, par exemple, les courbes données par la cuve à l'hydrosulfite avec un seul passage.

1. — Pour le *coton*, la courbe (fig. 6) est une parabole assez incurvée, exprimant l'adsorption, c'est-à-dire une action physico-chimique combinée.

Cette courbe est analogue à toutes celles qui ont été publiées par différents auteurs sur diverses matières colorantes acides dont les groupements sulfoniques saturés par le sodium sont en partie ionisés puis hydrolysés ; nous pouvons la rapprocher, par exemple, de celle obtenue par Biltz (1) avec la benzopurpurine et le coton et nous rappeler que l'indigo blanc étant acide,

1 Pelet-Jolivet, *Théorie de la teinture*, p. 76.

devait *à priori* se comporter d'une manière semblable.

2. — La *laine* donne une courbe (fig. 7) moins incurvée que celle du coton, se rapprochant davantage de la ligne droite. Cela nous indique qu'ici c'est probablement l'action chimique qui est plus prononcée; et en effet nous avons vu que la teinture à l'indigo sur laine est plus solide que sur coton.

Cette courbe est analogue à celle du ponceau et laine, publiée par M. Pelet-Jolivet (1) dans son intéressant travail sur la teinture.

3. — Pour le *lin*, la courbe se rapproche encore davantage d'une ligne droite, fait important vu les courbes antérieures. Ce résultat, joint à celui que nous avons obtenu par l'analyse et à l'examen microscopique confirme encore notre opinion sur la fixation très intime de l'indigo sur ce textile.

c). *L'ascension capillaire*. — L'ascension capillaire, très étudiée en ces derniers temps, et qui a donné naissance aux intéressants travaux de Schonbein, Ostwald (2), complétés par ceux de Gopelsweder (3), a été systématiquement observée avec les matières colorantes par Freundlich, Buxton, etc., et surtout par Pelet-Jolivet (4) qui a fait connaître la relation qui la lie à l'adsorption.

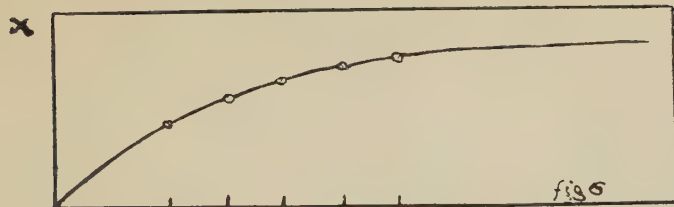
Notre méthode, comme celle de Gopelsweder, consiste à plonger sur une hauteur de *un centimètre*, dans des cuves de volume constant de trois litres, mais de concentrations diverses, des bandes de

1 *Théorie de la teinture*, p. 74.

2 *Verband. Naturf. Gesellsch. Basel colloid Zeitsch.*, 4, 5 et 6 (1909-10).

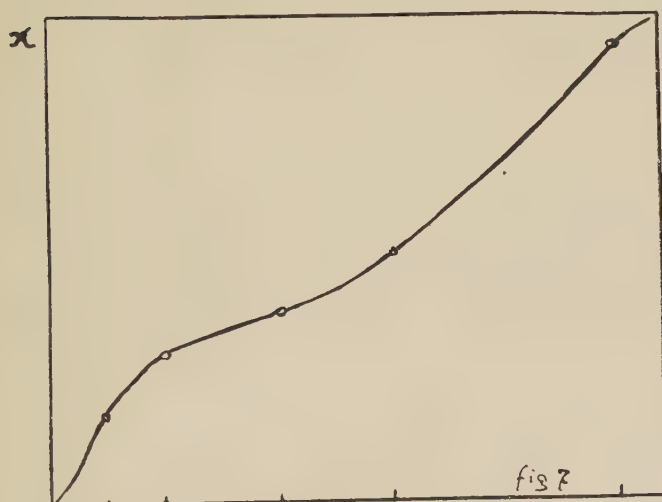
3 *Id.*, Suppl. p. 20, 1908.

4 *Théorie de la teinture*, 1910.



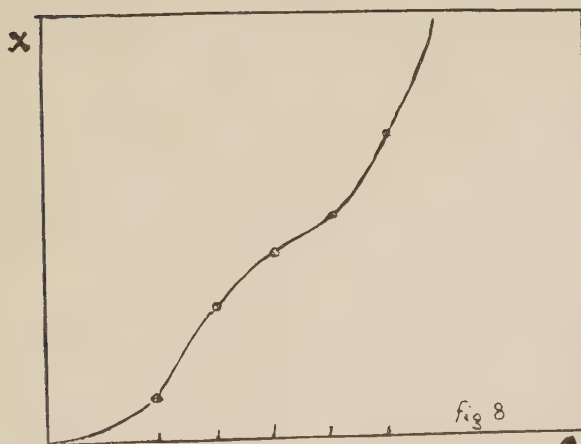
Cuve d' indigo et coton.

c



Cuve d' indigo et laine .

c



Cuve d' indigo et lin.

c

textiles de un centimètre de largeur. Nous avons opéré sur les cuves à l'hydrosulfite de soude et au zinc-calcium avec le coton débouilli, le coton blanchi, le lin, la laine, la soie, le papier filtre, à la température ordinaire, pendant trois heures. Nous avons obtenus les résultats suivants :

TEXTILES	CUVES	CONCENTRATIONS DES CUVES					Moyennes de l'ascension capillaire en ^{mm}
		1°/100	1,5°/100	2°/100	2,5°/100	3°/100	
Coton débouilli	Hydrosulfite	3 mm	4 mm	6 mm	5 mm	5 mm	4
	Zinc-calcium	1	2	3	4	4	2
Laine	Hydrosulfite	47	52	50	36	41	45
	Zinc-calcium	7	9	11	16	12	11
Lin blanchi	Hydrosulfite	90	83	39	35	34	56
	Zinc-calcium	61	60	58	45	43	52
Coton blanchi	Hydrosulfite	92	75	69	36	35	61
	Zinc-calcium	78	72	68	45	35	59
Papier filtre	Hydrosulfite	85	80	77	73	70	77
	Zinc-calcium	67	61	53	51	49	56
Soie	Hydrosulfite	23	26	31	20	25	25
	Zinc-calcium	5	9	12	13	18	11

Nous pouvons conclure des chiffres ci-dessus que :

- L'ascension capillaire dépend de la fibre examinée ;
- L'ascension capillaire est presque la même pour les fibres de constitution chimique analogue ;
- Le coton débouilli se tient à part avec une très faible ascension capillaire ;

d) La cuve au zinc-calcium donne une ascension capillaire moins forte que celle à l'hydrosulfite ; cela concorde avec le fait que la cuve au zinc-calcium donne une teinture plus forte que la cuve à l'hydrosulfite, l'*indigo blanc-calcium* étant plus ionisé que l'*indigo blanc-sodium*, comme nous l'avons démontré dans la première partie de ce travail.

Comparaison des résultats de l'ascension capillaire avec les valeurs de β . — Sachant que l'ascension capillaire est inversement proportionnelle à la puissance d'adsorption (valeur de β) pour le colorant, nous avons, dans le tableau qui suit, trouvé les valeurs de la puissance d'adsorption en prenant l'inverse de l'ascension capillaire exprimée en millimètres.

CUVES	COTON		LAINE		LIN	
	Puissance d'adsorption	β	Puissance d'adsorption	β	Puissance d'adsorption	β
Hydrosulfite	0,25	3,1	0,02	1,1	0,01	0,7
Zinc-calcium	0,5	2,8	0,09	1,4	0,01	0,9

Nous voyons par les chiffres ci-dessus que le coton, dont la puissance d'adsorption et la valeur de β sont les plus considérables, est le textile pour lequel le colorant est attiré *superficiellement* avec la plus grande force : aussi la teinture est peu solide et il dégorge beaucoup.

Ces deux valeurs étant plus faibles pour la laine et encore plus faibles pour le lin, il s'ensuit que l'attraction du textile pour le colorant est moins superficielle; aussi ne dégorgent-ils presque pas et la teinture est-elle beaucoup plus solide.

Dans les expériences que nous avons faites avec quatre passages en cuve, la teinture est très peu solide et dégorge beaucoup ; aussi les valeurs trouvées pour β sont-elles très élevées, (de 7, 3 à 9, 7).

Voici, à titre d'exemples, quelques valeurs particulièrement élevées de β trouvées par différents auteurs (1).

TEXTILE ET COULEUR	β	m
Coton et fuchsine	5,8	0.21
Coton et violet cristallisé	7,9	0.25
Laine et Pat-Bleu	25.5	0,159
Kaolin et bleu méthylène	7,3	0,2

1 *Theorie der Farberp.*, Pelet-Jolivet, p. 82-83.

CONCLUSIONS

I. — En résumant les faits que nous avons démontrés dans le présent travail, nous dirons que le coton est teint d'une façon très intense dans la cuve d'indigo, mais que le colorant n'y est pas solidement fixé. La teinture sur laine est plus solide et la teinture sur lin l'est encore davantage. Mais si le coton est teint plus superficiellement, il est intéressant de savoir qu'il y a sur cette fibre une très petite quantité de matière colorante d'un bleu grisâtre uniforme qui y est très solidement fixée et résiste à tous les agents physiques. A cette petite quantité de colorant correspond pour m la valeur 0,48, assez élevée et très rapprochée de celle de la laine pour laquelle $m = 0,50$, et la courbe correspondante, peu incurvée, se rapproche de la ligne droite, ce qui nous indique qu'il y a une combinaison chimique accentuée.

La combinaison est encore plus accentuée pour la laine et pour le lin. Rappelons à ce propos nos expériences sur l'état physique de l'indigo blanc. Nous avons constaté qu'il est ionisé, dissocié à l'état $R-CO-Na$. Il serait possible qu'il s'hydrolysât en $R-COH$ et $Na OH$, quand une action chimique aurait lieu, ce qui explique-

rait l'action plus marquée sur la laine de l'indigo blanc qui a un caractère acide ; car, on ne peut pas admettre une salification, vu les propriétés acides que montre la laine envers les colorants basiques. Un cas analogue a été étudié par Léo Vignon avec l'acide picrique (1).

Etant admis l'état ionisé de l'indigo blanc, la teinture avec ce colorant s'explique, comme la teinture avec tous les autres colorants étudiés par Léo Vignon, Walker, Apelyard et Georgewics, par la dissociation électrolytique.

Si, maintenant, on considère les observations de M. Pelet-Jolivet, on peut admettre, comme dans la théorie de Perrin (2) — qui expose les règles de l'électrisation de contact, comparée à la précipitation des colloïdes, et qui caractérise les fibres présentant de grandes surfaces, — que les matières colorantes organiques sont dissociées en *ions organiques* et *ions inorganiques*.

L'ion inorganique, très petit (poids moléculaire de $\text{Na} = 23$), chargé positivement, et l'ion organique, très grand (poids moléculaire, près de 250), vont se poster à la surface du textile. L'ion inorganique, plus petit, peut s'approcher plus vite de la fibre et la charger positivement. La fibre ainsi chargée attire alors l'ion organique et le colorant est ainsi fixé.

Nous avons vu que la cuve à la chaux teint mieux que la cuve à l'hydrosulfite de soude ; ce fait s'explique très simplement en considérant que dans *l'indigo blanc*

(1) *Théorie de la teinture*, p. 186, 1909.

(2) *Journ. de Chimie physique*, II, p. 60 et III, p. 50.

calcium, l'ion *calcium*, *bivalent* est plus fortement chargé que l'ion *sodium*, *monovalent*, de l'indigo blanc *sodium*.

Une confirmation de cette théorie est encore donnée par l'observation suivante : un excès de soude ou de chaux ajouté dans les cuves empêche la fixation du colorant sur les fibres. En effet, ces bases étant dissociées en ions *Ca* et *Na* chargés positivement et en ions (*OH*) chargés négativement, et ces derniers ayant une charge négative supérieure (1) à la charge positive de *Ca* et de *Na*, vont naturellement charger la fibre d'électricité négative. L'ion organique (*R-CO*), chargé aussi négativement, ne pourra plus être attiré aussi fort par la fibre, puisqu'il sera chargé d'électricité de même signe, et la teinture sera ainsi diminuée.

II. — Le phénomène de la teinture dans la cuve d'indigo peut être considéré comme se passant en deux phases :

- 1° Fixation du colorant sur la fibre ;
- 2° Oxydation de l'indigo blanc fixé.

1° La théorie de la *première phase* a été faite plus haut en supposant une action chimique de l'indigo blanc ionisé et en considérant les valeurs croissantes de *m* obtenues avec l'aide des courbes paraboliques. Cette action, faible pour le coton, plus forte pour la laine et pour le lin, n'est pas due à une salification, comme dans les cas observés par Léo Vignon, mais probablement à un composé d'addition formé par la fibre avec le colorant.

(1) Pelet-Jolivet, *Théorie de la teinture*, 1910.

L'indigo blanc existe aussi sous forme colloïdale et la quantité de ce corps existant dans cet état augmente avec la concentration. Sous cet état, il n'a aucune influence chimique sur la fibre et se fixe mécaniquement en vertu de *l'attraction particulière*, phénomène étudié par Léo Vignon (1) avec l'amidon, la gélatine, la rocceline et autres matières colorantes (2), et par nous avec l'indigo. Nous avons vu que les teintures obtenues avec l'indigo colloïdal n'étaient pas solides et dégorgeaient beaucoup.

2^e *La deuxième phase*, l'oxydation de l'indigo blanc sur fibre doit être expliquée en rectifiant la théorie de Georgewics (3) qui soutient que par l'oxydation l'indigo blanc est seulement précipité mécaniquement sur fibre sous forme d'indigotine.

Nous avons prouvé que s'il y a une partie de l'indigo blanc qui, étant à l'état colloïdal, s'est précipité mécaniquement sur la fibre, il y en a aussi une autre partie qui, étant ionisée, s'est combinée chimiquement avec la fibre, formant avec celle-ci un composé d'addition. L'air va donc :

1^o Oxyder le composé d'addition d'indigo blanc et de fibre, formant ainsi une combinaison intime d'indigo bleu et de fibre très solide ;

2^o Oxyder l'indigo blanc colloïdal mécaniquement précipité, produisant ainsi de l'indigotine fixée superficiellement et destinée à dégorger.

(1) *Bull. Soc. chim. de France*, p. 985.

(2) Influence de l'état colloïdal sur la teinture, *Rev. gén. des mat. color.*, p. 318, 1900.

(3) *Loc. cit.*

Tous ces faits nous expliquent les causes du plus ou moins de solidité des teintures au bleu d'indigo et nous montrent les améliorations qu'il y aurait à apporter dans cette intéressante industrie.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Fermentations lactique et butyrique
appliquées dans l'industrie.*

Lu et accepté :

Les Membres du jury,
Léo VIGNON
COUTURIER
MEUNIER

Vu et approuvé :

Le Doyen,
de la Faculté des Sciences,
C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 26 juin 1913.

*Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université,*

P. JOUBIN.

